

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **178362**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **309237**

(22) Data zgłoszenia: **22.06.1995**

(51) IntCl<sup>6</sup>:  
**C07F 7/08**  
**C08B 37/16**

(54) **Sposób otrzymywania odpornych na wodę  
nowych produktów połączenia cyklodekstryny z silikonami**

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**  
**23.12.1996 BUP 26/96**

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**  
**28.04.2000 WUP 04/00**

(73) **Uprawniony z patentu:**  
Instytut Chemii Przemysłowej  
im. Prof. Ignacego Mościckiego,  
Warszawa, PL

(72) **Twórcy wynalazku:**  
Mieczysław Maciejewski, Warszawa, PL  
Jolanta Janiszewska, Warszawa, PL

(74) **Pełnomocnik:**  
Królikowska Anna, Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego

(57) 1. Sposób otrzymywania odpornych na wodę nowych produktów połączenia cyklodekstryny z silikonami, **znamienny tym**, że roztwór wodny cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny poddaje się działaniu pochodnej dichlorosilanu, korzystnie dichlorodimetylosilanu i/lub dichloro- fenylosilanu, i/lub dichlorometylofenylosilanu, ewentualnie z dodatkiem chlorotrimetylosilanu, i/lub chlorotrifenylosilanu.

PL 178362 B1

## Sposób otrzymywania odpornych na wodę nowych produktów połączenia cyklodekstryny z silikonami

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania odpornych na wodę nowych produktów połączenia cyklodekstryny z silikonami, **znamienny tym**, że roztwór wodny cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny poddaje się działaniu pochodnej dichlorosilanu, korzystnie dichlorodimetylosilanu i/lub dichlorofenylosilanu, i/lub dichlorometylofenylosilanu, ewentualnie z dodatkiem chlorotrimetylosilanu, i/lub chlorotrifenylosilanu.

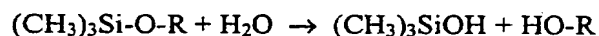
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorotrimetylosilan i/lub chlorotrifenylosilan stosuje się w ilości do 0,5 mola każdego z nich na 1 mol pochodnej dichlorosilanu.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych produktów połączenia pochodnej  $\beta$ -cyklodekstryny z silikonami. Cyklodekstryny jako substancje posiadające określone własności chiralne mają już szerokie zastosowanie w chromatografii do rozdziału racemicznych mieszanin związków organicznych optycznie czynnych.

Zdolność rozdzielcza cyklodekstryn wiąże się między innymi z ich specyficzną budową, którą charakteryzuje hydrofilowość podstawników rozmieszczonych na zewnętrznej koronie makropierścienia i hydrofobowość ich wnętrza. Zwłaszcza część hydrofobowa cyklodekstryn odgrywa zasadniczą rolę w procesach rozdziału substancji organicznych. Istnieje więc uzasadniona przyczyna zwiększania obszaru hydrofobowego cząsteczek cyklodekstryn. Jednym ze sposobów działania w tym kierunku jest wprowadzenie do nich elementów silikonowych - struktur o wybitnie hydrofobowych właściwościach. Zasadniczą wadą istniejących dotąd sposobów łączenia silikonów z cyklodekstrynami jest jednak nieodporność produktów na wodę, którą w większości przypadków stosuje się jako rozpuszczalnik w chromatografii układów racemicznych.

Znany jest sposób modyfikacji  $\beta$ -cyklodekstryny chloropochodnymi silanowymi, np. chlorotrimetylosilanem, bez udziału wody, prowadzący do sililowania grup hydroksylowych. Powstają wtedy związki posiadające trimetylosiloksanowe (trimetylosililowe) ugrupowania. Sposób taki jest wykorzystywany do czasowego blokowania grup hydroksylowych z następnym odblokowaniem ich poprzez hydrolizę:



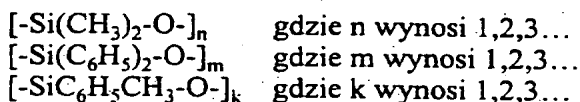
Nie nadaje się on jednak do syntezy układów trwałych, pracujących w zetknięciu z wodą.

Struktury siloksanowe można również wprowadzić do cząsteczek cyklodekstryny zasadniczo bez udziału grup hydroksylowych, jeżeli reakcję prowadzi się z cyklodekstryną, znajdującą się w roztworze wodnym wobec pochodnych dichlorosilanowych polskiego opisu patentowego nr 104 801. Produkty połączenia mają prawdopodobnie charakter związku niechemicznego, typu inkluzyjnego i wykazują stosunkowo dużą trwałość. Można je rozpuszczać w gorącej wodzie i krystalizować po ostudzeniu. Tym niemniej znaczna część produktu połączenia ulega wtedy dysocjacji, a powtórne rozpuszczenie w wodzie prawie całkowicie go rozkłada.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że produkty połączenia, bardzo trwałe, odporne na wielogodzinne działanie wody, nawet gorącej, powstają wtedy, gdy zamiast cyklodekstryny użyje się jej cyjanoetylowej pochodnej i w postaci roztworu wodnego podda działaniu pochodnych dichlorosilanowych.

Sposób według wynalazku otrzymywania odpornych na wodę produktów połączenia cyklodekstryny z silikonami polega na tym, że cyjanoetylowaną  $\beta$ -cyklodekstrynę poddaje się działaniu alkilowych i/lub arylowych, i/lub alkiloarylowych pochodnych dichlorosilanu.

Pochodnymi dichlorosilanu według wynalazku, najkorzystniej mogą być dichlorodimetylosilan i/lub dichlorofenylosilan, i/lub dichlorometylofenylosilan. Stwierdzono, że korzystnie jest dodać do mieszaniny reakcyjnej chlorotrimetylosilan, i/lub chlorotrifenylosilanu w ilości do 0,5 mola każdego na 1 mol dichlorosilanu. Zmniejsza to masę cząsteczkową produktów i polepsza ich rozpuszczalność. W obecności wody wymienione pochodne silanowe tworzą prawdopodobnie najpierw związki inkluzyjne z cyjanoetylowaną  $\beta$ -cyklodekstryną, a następnie ulegają hydrolizie podstawniki chlorowe, w wyniku czego w kanalikowych strukturach krystalicznych cyklodekstryny powstają polisiloksany o cząsteczkach łańcuchowych, zawierających w sobie elementy:



Ostatecznie produkty według wynalazku mają prawdopodobnie strukturę polirotaksanową, w której cząsteczki makrocycliczne cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny pozostają nasunięte na łańcuch odpowiedniego polisiloksanu. Produkty te są rozpuszczalne w gorącej wodzie, a nierozpuszczalne w wodzie zimnej. Rozpuszczalność w gorącej wodzie świadczy o tym, że mamy tu do czynienia z produktem połączenia cyklodekstryny i polisiloksanem, a nie z ich mieszaniną, ponieważ sam poli(dimetylosiloksan) w wodzie jest nierozpuszczalny. Chromatografia żelowa wykazuje dużą jednorodność produktu połączenia. Według analizy widma  $^1\text{H}$  NMR produkt połączenia zachowuje wyjściową ilość grup OH cyklodekstryny. Świadczy to na korzyść niechemicznego połączenia cyklodekstryny z polisiloksanem w produkcie i przeciw prostej reakcji silylowania grup OH, która zachodziłaby w środowisku bezwodnym. Jedyną bowiem możliwością reagowania chemicznego cyklodekstryny i dichlorodimetylosilanu byłaby reakcja silylowania grup hydroksylowych, ale produkt takiej reakcji hydrolizuje w wodzie natychmiast.

Poniższe przykłady ilustrują sposób wprowadzania siloksanowych struktur do cząsteczek pochodnych  $\beta$ -cyklodekstryny, nie ograniczają jednak zakresu wynalazku.

**Przykład I.** 4 g cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny o zawartości azotu 6,5% i średnio 14 grup OH w cząsteczce rozpuszcza się w 100 g wody i wytrząsa z 1 g dichlorodimetylosilanem. Natychmiast wydziela się biały osad, który po odsączeniu przemywa się kolejno 40 ml wody, 20 ml acetonu, 20 ml octanu etylu, 20 ml acetonu, 20 ml wody i suszy.

Otrzymany proszek jest rozpuszczalny na gorąco w wodzie, a nierozpuszczalny w wodzie na zimno. Po przekrystalizowaniu w wodzie otrzymuje się 2,1 g produktu połączenia cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny i poli(dimetylosiloksanu). Analiza widm w podczerwieni wykazuje obecność elementów zarówno cyklodekstryny jak i polisiloksanu. Według analizy widma  $^1\text{H}$  NMR oznaczona ilość cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny w produkcie połączenia wynosi: 1 mol cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny na 4,66 mola polisiloksanu. Produkt połączenia jest trwały nawet w czasie długotrwałego ogrzewania w wodzie przez 3 godziny.

**Przykład II.** 4 g cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny, o zawartości grup nitrylowych, odpowiadającej 10,4% zawartości azotu rozpuszcza się w 100 g wody. Roztwór sący się przez bibułę filtracyjną, a przesącz wytrząsa się z 1 g dichlorodifenylosilanem. Powstały biały osad odsącza się i przemywa kolejno 40 ml wody, 20 ml acetonu, 20 ml octanu etylu, 20 ml acetonu i 20 ml wody, a następnie suszy.

Analiza widma IR wykazuje obecność elementów difenylosiloksanowych oraz cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny. Według analizy widma  $^1\text{H}$  NMR produkt zawiera 0,5 mola  $-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}-$  na 1 mol cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny. Odporność produktu połączenia na wodę jest analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład III. 4 g cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny, o zawartości grup nitrylowych, odpowiadającej zawartości azotu 6,5% wag. rozpuszcza się w 100 g wody i wytrząsa z 1 g mieszaniny równomolowej dichlorodimetylosilanu i dichlorodifenylosilanu. Powstały biały proszek odsącza się na bibule filtracyjnej i przemywa kolejno 40 ml wody, 20 ml acetonu, 20 ml octanu etylu, 20 ml acetonu i 20 ml wody, a następnie suszy.

Analiza widma IR wykazuje obecność w produkcie reakcji elementów cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny oraz ugrupowań  $-(CH_3)_2SiO-$  i  $-(C_6H_5)_2SiO-$ . Odporność produktu połączenia na wodę jest analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład IV. 4 g cyjanoetylowanej  $\beta$ -cyklodekstryny, o zawartości grup nitrylowych, odpowiadającej 6,5% wag. zawartości azotu rozpuszcza się w 100 g wody i wytrząsa z mieszaniną 1 g dichlorometylofenylosilanu, 0,5 g chlorotrifenylosilanu i 0,5 g chlorotrimetylosilanu. Powstały biały proszek przemywa się kolejno 40 ml wody, 20 ml acetonu, 20 ml octanu etylu, 20 ml acetonu i 20 ml wody, a następnie suszy.

Analiza widma IR produktu wykazuje obecność zarówno elementów  $\beta$ -cyklodekstryny, jak i ugrupowań  $-CH_3C_6H_5SiO-$ .